

制备几种典型复合纳米线的相关实验及其分析*

吴 燕¹, 朱贤方¹, 王占国²

(1 厦门大学物理系低维纳米结构实验室, 厦门 361005; 2 中科院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

摘要 近年来, 复合纳米线的制备成为低维纳米结构研究的| 个热点。综述了几种典型复合纳米线的生长方法, 分析了它们的生长机制, 以及影响它们生长的各种因素。希望通过这几个制备复合纳米线的实验的分析与研究能对相关实验研究工作提供| 些参考。

关键词 纳米线 复合 结构 制备 CVD

Related Experiments and Their Analysis for Synthesizing of Several Representative Composite Nanowires

WU Yan¹, ZHU Xianfang¹, WANG Zhanguo²

(1 Laboratory of Low Dimensional Nanostructure, Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005;

2 Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Science, Beijing 100083)

Abstract In recent years, synthesis of composite nanowires has been a hot topic in field of low dimension nanostructure. Considerable efforts have been devoted to the synthesis of composite nanowires via different methods. There is, however, few found to systematical and critically review on the growth of composite nanowires. In this paper, it presents a systematical and critical review on growth methods, corresponding growth mechanism and the parameters that affects the nanowires, with an aim of providing some critical referenes for the related future experiment research.

Key words nanowire, composite, structure, synthesis, CVD

0 引言

器件小型化是推动目前科学技术发展的重要因素, 而器件小型化对寻找新型的功能材料提出了更高的要求。因此碳纳米管等一维纳米材料的发现, 立刻引起诸多科技领域科学家们的极大兴趣与关注。一维纳米材料的研究已是当今基础研究与应用研究的重点^[1]。

纳米线是物质在纳米尺度上的一种特殊结构。作为一维纳米材料的成员之一, 纳米线因其优异的光学、力学、热学等性能而引起凝聚态物理界、化学界及材料科学界等科学家们的关注, 成为一维纳米材料研究中的热点。目前, 人们已经能利用各种方法制备出不同的纳米线, 包括电子束光刻^[2]、物理气相沉积^[3]、热分解^[4]、激光剥离^[5]和化学气相沉积^[6]等。

近几年来, 随着纳米材料制备技术手段的进步和发展, 科学家们在以往制备纳米线的经验基础上, 制备出了各种引人注目的复合结构纳米线。复合纳米线有着独特的结构, 在研究领域已引起人们的广泛重视, 这有可能为纳米线的应用提供一些新的前景。

以下主要介绍几种典型复合结构的纳米线, 并对相关的实验进行分析。

1 几种典型的复合纳米线

近两年来在文献上报道过的复合结构纳米线主要包括: 横

向同轴结构、纵向同轴结构、二轴结构。下面就不同的实验条件和参数结合具体的实验来分析这些纳米线的生长过程。

1.1 横向同轴结构

横向同轴结构的纳米线是共轴的, 它是先生长一条芯部纳米线, 然后再沿着半径方向进行外延生长, 从而得到横向的多层结构, 这些层的材料可以根据需要而改变, 所以可以得到多种材料复合的纳米线。图 1 是横向同轴结构示意图, 图 2 是 TEM 下观察到的横向同轴结构的纳米线^[10]。

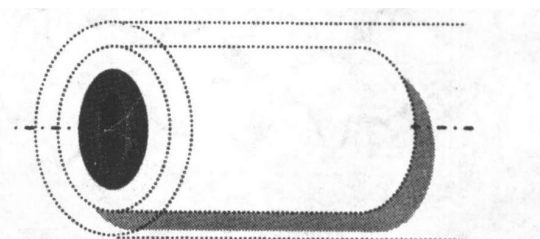


图 1 横向同轴结构的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of transverse coaxial nanowire

(1) CVD 法生长横向同轴结构

L Lincoln J. Lauhon 等曾报道过这种结构的纳米线的生长^[7], 并给出了它们生长过程的示意图, 如图 3 所示。这种纳米线的生长遵循 VLS^[8,9] 机制, 可以分为以下几个步骤: 第一步, 合金液滴的形成: 催化剂与生长材料的组元充分接触, 在合适的温度下形成共熔合金液滴, 如图 3(a); 第二步, 晶核的形成: 由

* 国家自然科学基金专项研究课题(90406024); 国家自然科学基金(90401022); 教育部科学技术研究重点项目(105099); 厦门大学启动经费(XK0016); 福建省科技计划项目(2005HZ1019)

吴燕: 女, 1982 年生, 硕士生, 从事低维纳米结构的研究 Tel: 0592-2180437 E-mail: wuyanww@sina.com

于共晶液滴表面有很大的吸附系数,不断地吸附气相生长材料的组元,当共晶液滴中生长材料的组元达到饱和后,生长材料组元就沿着固-液界面的某个择优方向析出形成晶核,如图 3(b);第三步,定向生长:生长材料在晶核上继续析出,在某个方向生长成为较长的纳米线,如图 3(c);第四步,形成横向同轴结构:在得到一维纳米线之后,通过改变生长条件,使另一种组元的材料沉积在纳米线的表面,从而形成一层均匀的外壳,如图 3(d)。用同样的方法可以在外壳上再沉积其它的组元,最终形成如图 1 所示的横向同轴结构的纳米线。

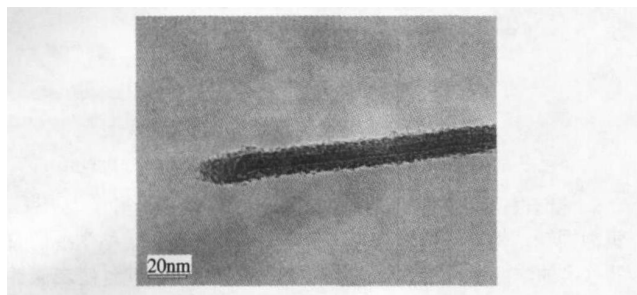


图 2 TEM 下观察到的横轴结构的纳米线^[10]

Fig. 2 The TEM image of the transverse coaxial nanowire^[10]

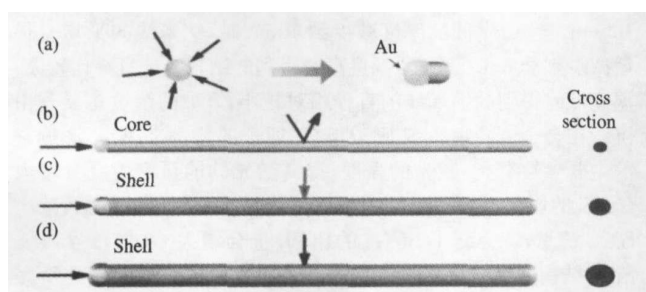


图 3 用 CVD 生长横向同轴结构纳米线过程的示意图

Fig. 3 Synthesis of core-shell nanowires by chemical vapour deposition

在这些理论的指导下, L Lincoln J. Lauhon 等做了一系列的实验,最终成功地制备了 i-Si/p-Si 的横向同轴结构的复合纳米线^[7]。他们用硅烷作反应气,用纳米团簇的 Au 作催化剂,用化学气相沉积的方法根据 VLS 原理先生长出一条 i-Si 纳米线,这条纳米线的直径可以通过控制 Au 纳米团簇的大小来控制;生长完 i-Si 后反应气中再通入乙硼烷。乙硼烷的通入不仅降低了硅烷的分解温度,同时也得到了硼掺杂的 p 型 Si 。这样就可以用化学气相沉积法在已生长出来的 i-Si 上沉积一层 p-Si ,从而得到中心核为 i-Si ,外部壳为 p-Si 的横向同轴结构的纳米线。在这个实验中,影响横向同轴结构复合纳米线形貌的主要因素是温度:在较低温度(450℃)下,得到的复合纳米线的中心核 i-Si 是晶态的,外部壳 p-Si 是非晶态的;温度较高时,则得到中心核与外部的壳都是晶态的复合纳米线^[7]。而将低温(450℃)下得到的纳米线在较高温度(600℃)下退火,则会观察到原来是非晶态的外部壳被晶化,最后变成晶态,与高温下得到的结构相似。同时压强与气体流量也会对此种外延生长产生影响:压强较低时能够形成平整的表面形态,气体的流量较大时,外延层的生长速度较快^[7]。

(2) 模板法生长横向同轴结构

T. C. Wong 等^[10]也曾报道过这种横向同轴结构的纳米

线,但是他们是用模板法来生长这种结构的纳米线。他们先在 1200℃ 下,用 5% H_2 、95% Ar 作载气,流速为 50 sccm,在石英管中加热 SiO 粉末,使其热分解,从而制备 Si 纳米线,得到的 Si 纳米线的直径在几个纳米到几十个纳米之间。取直径在 20nm 左右的 Si 纳米线,用 5% 的 HF 溶液溶解掉表面的氧化层,再用去离子水清洗干净,然后放在铜网上,再用氩离子溅射的方法在 Si 纳米线的表面溅射一层 Au ,溅射时间为 20s,压强为 1.33Pa,温度为室温。将溅射好的 Si 纳米线放在石英管中,在炉子中加热到 880℃,加热速率为 40℃/min,然后对样品进行退火处理,在高分辨透射电镜下观察到中心核为 Au 、外部的壳为 SiO_x 的横向同轴结构的纳米线。

在这个实验中,影响横向同轴结构纳米线质量的主要因素是温度。作者分别在 500℃ 与 880℃ 下制备了这种复合纳米线,然后退火,在高分辨透射电镜下进行观察,发现在 ~ 1.33Pa、500℃ 下退火 1h 后, Au 颗粒与退火前相比没有太大的变化,还是很随机的分布在 Si 纳米线的表面,只不过 Au 纳米颗粒的形状发生了点变化,同时部分 Au 纳米颗粒出现了向 Si 纳米线中心移动的现象。但是在 1.33Pa、880℃ 下退火 1h 后,在透射电镜下看不到原来分布在 Si 纳米线表面的 Au 纳米颗粒,而观察到在纳米线的芯部形成了一条颜色衬度更深一点的纳米线,然后再用高分辨透射电子显微镜分析,测出芯部纳米线的晶格间距是 0.235nm,这与实验测量出来的 Au 的晶格间距 0.23nm 相吻合,从而说明其芯部是 Au 纳米线。

那么为什么 Au 纳米颗粒会向芯部移动,最终在芯部形成 Au 纳米线,这就与这个过程的生长机制有关。这个过程的相应的生长示意图如图 4^[10] 所示,根据这个示意图,我们可以很清楚地明白这种用模板法生长横向同轴结构的纳米线的整个过程:用氩离子溅射的方法将 Au 原子溅射在 Si 纳米线的表面(图 4(a));加热时 Si 纳米线的表面被氧化成 SiO_x ,同时 Au 原子扩散到 Si 纳米线中(图 4(b)); Si 纳米线全部被氧化成 SiO_x ,同时 Au 扩散到 SiO_x 的中心(图 4(c));最后,形成中心核为 Au 、外部壳为 SiO_x 的同轴横向结构(图 4(d))。 Au 沉积在 Si 纳米线的表面,而在高温下 Si 纳米线的表面不断地被氧化形成 SiO_x 纳米线,我们认为由于 Au 在 Si 中比在 SiO_x 中的溶解度大得多,所以表面的 SiO_x 就不不断地把外层的 Au 往中心的 Si 处排挤,同时 Si 也不不断地被氧化成 SiO_x ,最后 Si 全部被氧化成 SiO_x ,同时 Au 也被排挤到了纳米线的中心,从而得到了中心核为 Au 、外面壳为 SiO_x 的横向同轴结构的纳米线。

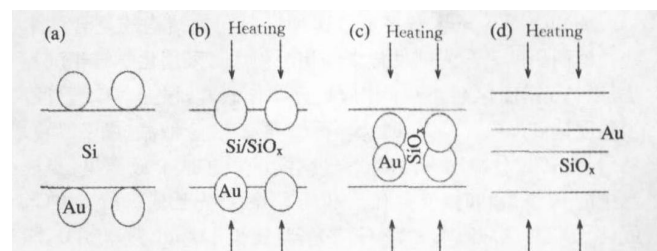


图 4 中心核为 Au 、外部壳为 SiO_x 的横向同轴结构纳米线生长过程的示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of the formation mechanism of Au/SiO_x core-shell nanowire

以上介绍的两个实验都是用来生长横向同轴结构复合纳米线的,但是它们的生长原理与方法都有所不同,然而不管用哪一

种方法,温度都是影响复合纳米线生长的一个重要因素,同时其它的一些参数,如反应气体的流速、压强、外界环境等都会对实验造成影响。

1.2 纵向同轴结构

纵向同轴结构是共轴的,沿着轴向方向生长,从而可以在纵向得到同轴的多层结构,这些层的材料也可以根据需要而改变,从而可以得到多种材料复合的纳米线。图 5 为纵向共轴结构示意图,图 6 为 TEM 下观察到的纵向共轴结构的纳米线。

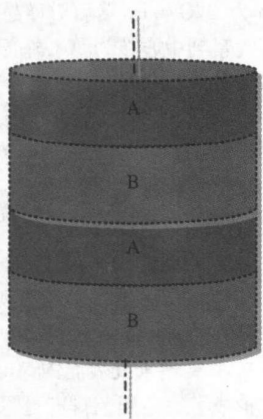


图 5 纵向共轴结构的示意图

Fig 5 Schematic diagram of the lengthways coaxial nanowire

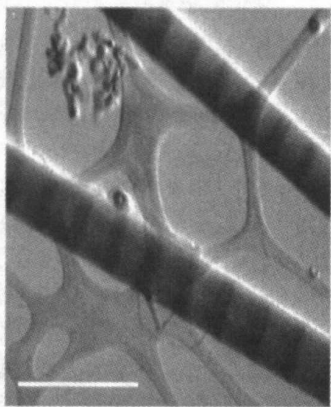


图 6 TEM 下观察到的纵向共轴结构的纳米线^[11]

Fig. 6 The TEM image of the lengthways coaxial nanowire^[11]

YiYing Wu 等^[11]曾报道过这种纵向同轴结构的复合纳米线。他们用的是激光辅助化学气相沉积法。采用化学气相沉积法,以 Au 作催化剂, SiCl₄ 作原料, H₂ 作载气, 根据 VLS 原理, 当温度达到 850~950℃ 时, Si 与 Au 形成合金液滴(图 7(1)), 然后将 SiCl₄ 分解出来的 Si 蒸气继续沉积在这个液滴里, 当液滴中的 Si 过饱和时, 就会有 Si 析出, 不断地先长成一段 Si 纳米线(图 7(2)); 打开 Nd: YAG 激光器(波长 532nm, 频率 6Hz, 能量密度每个脉冲 10J/cm²), 激光轰击反应室中的 1 个 Ga 靶, 就会得到 Ga 蒸气。Ga 气体和由 SiCl₄ 分解得到的 Si 气体就会一起沉积在金属液滴的表面, 从而在已生长出来的 Si 纳米线的上面沉积一层 Si/Ge 混合的复合纳米线(图 7(3)); 再关闭激光器, 会再生长一层 Si 纳米线。如此反复, 就可以得到 Si/SiGa 混合的纵向同轴结构的复合纳米线(图 7(4))。该实验生长过程

示意图见图 7, 生长装置见图 8^[11]。

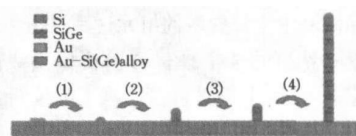


图 7 根据 VLS 机制生长纵向同轴结构的复合纳米线的过程

Fig 7 Schematic illustration of vapor-liquid-solid sequential nanowire growth mechanism

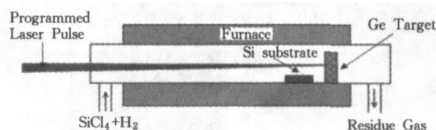


图 8 实验装置示意图

Fig 8 Schematic illustration of the experimental setup

他们根据这个理论原理, 成功地在实验中制得了 Si/SiGa 纵向同轴结构复合纳米线。这个实验中要注意调节纳米线的直径、Ga 的浓度、以及 Si/SiGa 结构在纵向重复的周期, 使之能够成功得到分布合理的同轴结构复合纳米线^[11]。影响纳米线直径的主要因素有: 沉积 Si 衬底上的催化剂 Au 薄膜的厚度: 当 Au 薄膜的厚度达到 20nm 时, 得到的纳米线的平均直径大约为 100nm, 当 Au 薄膜的厚度减少到 10nm 时, 纳米线的平均直径就减少到 20nm; 温度: 温度高时得到的纳米线的直径比较大, 温度低时得到的纳米线的直径相对较小。Ga 的浓度主要是由沉积在合金液滴中的 Si 原子与 Ga 原子的比例来决定, 影响它的主要参数有: 激光的强度, 提高激光的能量密度就会增大 Ga/Si 的比例, 得到的 Ga 的浓度就会增大; SiCl₄ 流量, 减小 SiCl₄ 流量, 就会减小 Si/Ga 的比例, 也会增大 Ga 的浓度。Si/SiGa 结构在纵向重复的周期(L)主要由两个因素决定, 一个是纳米线的生长速度(V), 另一个是激光器打开关闭的周期(T):

$$L = V \cdot T$$

所以只要适当调整纳米线的生长速度以及激光器打开关闭的周期就可以调整 Si/SiGa 结构在纵向重复的周期。

根据 $L = V \cdot T$ 可得:

$$V = L / T$$

激光器打开关闭的周期 T 是可以事先定好的, 只要根据得到的 Si/SiGa 结构的纳米线在纵向重复的周期, 就可以精确计算该纳米线的生长速度^[11]。

通过以上分析可知, 用激光辅助化学气相沉积方法来生长纵向同轴结构的纳米线是通过控制催化剂的厚度、温度来控制纳米线的直径; 可以通过控制激光强度, SiCl₄ 的流量来控制 Ga 的浓度; 还可以通过控制纳米线的生长速度、激光器打开关闭的周期来控制 Si/SiGa 结构的纳米线在纵向重复的周期。通过控制这些因素, 就会有效地生长出这种纵向同轴结构的复合纳米线。

1.3 二轴结构

二轴结构指的是一根纳米线的左半边与右半边的成分不同, 它们也是沿着轴向方向生长的, 最终得到左右成分不同的二轴结构的复合纳米线。图 9(a) 为二轴结构复合纳米线的示意图^[12], 图 9(b) 为 TEM 下观察到的二轴结构的纳米线^[12]。

Z. L. Wang 等^[12]报道过这种二轴结构的复合纳米线。他们用的是氧化铝模板法^[13], 让 SiO 粉末与碳/石墨充分混合, 然

后加热使温度达到它们的熔点, 2h 后停止加热, 待温度降低到室温时, 就会在碳坩埚旁边的氧化铝模板上收集到 $\text{SiO}_x\text{-SiC}$ 的二轴结构的复合纳米线(图 9b(2))。

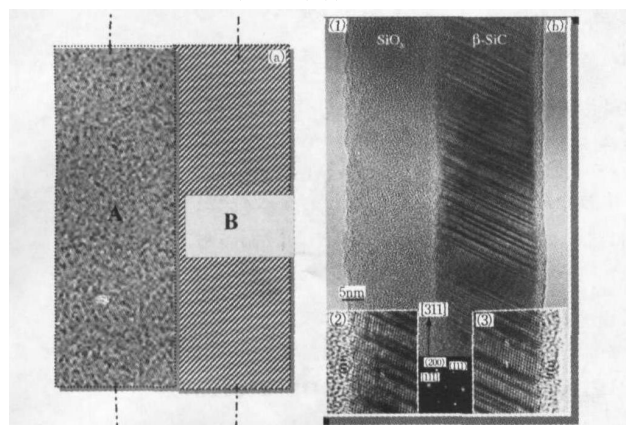


图 9 二轴结构的复合纳米线的示意图(a)和 TEM 下观察到的二轴结构的纳米线(b)^[12]

Fig. 9 Schematic diagram of biaxial nanowire(a) and the TEM image of the biaxial nanowire(b)^[12]

用上述的实验方法, Z. L. Wang 等^[12]成功地制备出 $\text{SiO}_x\text{-SiC}$ 二轴结构复合纳米线, 左边的 SiO_x 是非晶态的, 右边的 SiC 则出现了层状堆垛结构。他们发现这种二轴结构的复合纳米线实际上是由同轴结构的复合纳米线转变而来的, 同轴结构的复合纳米线是沿[111]方向生长, 大部分二轴结构的复合纳米线是沿[311]方向生长的, 那么如何实现从同轴结构的复合纳米线到二轴结构的复合纳米线的转变呢? 为了解释这个原理, 我们引入结构单元这个概念, 结构单元就是构成复合结构的小单元。每一个 SiC 的结构单元块是没有缺陷的, 但是当这些单元块堆积起来形成纳米线时就会引入堆垛层错和孪晶。SiC 的结构单元块先是沿着[111]方向堆积, 形成同轴结构的复合纳米线, 同时出现堆垛层错的面缺陷。当这种堆垛层错的密度很高时, 相邻的单元块就会堆积在[311]方向, 导致 SiC 纳米线沿着[311]方向生长, 由此引起原子尺度的偏移与突起, 从而增加表面能。为了减小表面能, 将 Si 纳米线紧挨着 SiC 纳米线的表面生长, 然后将暴露在空气中的 Si 纳米线氧化成 SiO_x 纳米线, 从而形成 $\text{SiO}_x\text{-SiC}$ 二轴结构复合纳米线。

通过以上分析我们知道, 大量面缺陷堆垛层错的存在在这种二轴结构复合纳米线的形成中起着重要的作用。

2 结论

通过以上几个实验, 介绍了几种典型复合纳米线: 横向同轴结构型、纵向同轴结构型和二轴结构型, 分析并比较了它们的制备方法以及生长机制和原理, 为以后制备复合纳米线的实验提供了一些参考。

通过以上对实验的分析同知, 在复合纳米线的制备中, 温度、反应气体的流速、压强、催化剂的厚度、缺陷结构等各种因素

都会对生长出来的纳米线的形貌特征产生重要的影响。所以, 只有认真调节好各种参数, 并通过反复的实验, 找出最有利于复合纳米线生长的各种参数, 才能成功制备出各种复合结构的纳米线。

目前对复合结构纳米线的研究主要集中在制备方法、结构表征等方面, 而性能测试方面还相对滞后。有理由相信, 随着对复合纳米线的合成及其结构的研究的深入, 必然会带动复合纳米线在其应用方面的发展, 从而为制备各种新的材料创造条件。

参考文献

- 1 俞大鹏. 纳米硅量子线的发现与研究. 物理, 1998, 27(4): 193
- 2 Leobandung E, Guo L, Chou S Y. Observation of quantum effects and coulomb blockade in silicon quantum-dot transistors at temperatures over 100 K. Appl Phys Lett, 1997, 67(7): 938
- 3 Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. Ultraviolet-emitting ZnO nanowire synthesized by a physical vapor deposition approach. Appl Phys Lett, 2001, 78(4): 407
- 4 Xing Yingjie, Xi Zhonghe, Xue Zengquan, et al. Diameter modification of Si nanowires via catalyst size. Chin Phys Lett, 2003, 20(5): 700
- 5 Tang Y H, Zhang Y F, Peng H Y. Si nanowire synthesis by laser ablation of mixed SiC and SiO_2 powder. Chem Phys Lett, 1999, 314(1-2): 16
- 6 Liu J J, Wu M H, Zhou W L. Well-aligned Mn-doped ZnO nanowire synthesized by chemical vapor deposition method. Appl Phys Lett, 2005, 87: 172503
- 7 Lincoln J Lauhon, Mark S Gudiksen, Wang Deli. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. Nature, 2002, 420: 57
- 8 Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. One-dimensional nanostructure: synthesis, characterization, and application. Adv Mater, 2003, 15(5): 353
- 9 张立德, 解思深. 纳米材料和纳米结构. 北京: 化学工业出版社, 2005. 113
- 10 Wong T C, Li C P, Zhang R Q, et al. Gold nanowire from silicon nanowire template. Appl Phys Lett, 2004, 84(3): 407
- 11 Wu Yiyang, Fan Rong, Yang Peidong. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGa superlattice nanowires. Nano Lett, 2002, 2(2): 83
- 12 Wang Z L, Da Z R, Gao R P, et al. Side-by-side silicon carbide-silica biaxial nanowires: Synthesis, structure, and mechanical properties. Appl Phys Lett, 2000, 77(21): 3349
- 13 Liu Guokui, Wang Zhonglin. Nanoscience and nanotechnology in perspective. Beijing: Tsinghua University Press, 2002. 2

(责任编辑 石 咏)